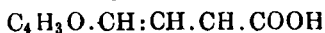


weissen, kleinen Nadelchen vom Schmp. 66–67° krystallisirenden Säure, die wir als  $\alpha$ -Furfuryl-furisocrotonsäure,



bezeichnen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Ber. C 67.24, H 5.17.

Gef. » 66.94, » 5.07.

Bei der Bildung dieser Säure ist nur die in  $\alpha,\beta$ -Stellung zur Carboxylgruppe befindliche Doppelbindung reducirt worden.

Was endlich den Mechanismus der Reaction zwischen Furol und Natriumsuccinat bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid betrifft, so könnte man annehmen, dass zunächst Furparaconsäure entsteht, welche dann unter Kohlendioxidverlust in Furisocrotonsäure übergeht, die nun ihrerseits sich sofort mit weiterem Furol zur Difuralpropionsäure verbindet. Wir haben aber in verschiedenen, unter wechselnden Bedingungen angestellten Versuchen nie etwas von jenen, als Zwischenproduct anzunehmenden Säuren gefunden.

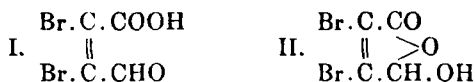
Basel, Mai 1901. Universitätslaboratorium.

#### 249. D. Vorländer: Constitutionsformeln der Säuren.

(Eingegangen am 6. Mai 1901.)

[Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.]

In einer soeben erschienenen Abhandlung über Aldehydsäuren<sup>1)</sup> besprechen Bistrzycki und Herbst die Constitution der Mucobromsäure und bemerken, dass der Verbindung in Folge ihrer Aldehydnatur nicht die II., sondern die I. Formel zuzuschreiben sei:



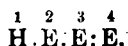
Diese Untersuchung veranlasst mich, darauf hinzuweisen, dass man auf einem ganz anderen Wege zu dem gleichen Resultat gelangen kann.

Insofern die sauren Eigenschaften der Mucobromsäure in Betracht kommen, veranschaulicht die obenstehende II. Formel nicht die Eigenschaften der Verbindung als Säure. Die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs durch Metall, die Beweglichkeit des Wasserstoffs (bezw. der Metalle) hängt nicht vom Carbonyl oder vom Hydroxyl allein ab, sondern von einer bestimmten Combination beider Gruppen, wie sie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1010 [1901].

im Carboxyl  $\text{H.O.C:O}$  oder in den Gruppen  $\text{H.O.C:C}$  und  $\text{H.O.C:C.C:O}^1)$  besteht. Die II. Formel enthält nun keine derartige Combination und würde demnach, obgleich sie aus negativen Elementen zusammengesetzt ist, nicht für eine Säure, sondern nur für eine neutral oder kaum sauer reagirende Substanz vom Charakter eines Alkohols annehmbar sein. Derivate der Mucobromsäure lassen sich gleichwohl von der II. Formel ableiten.

Im Allgemeinen enthalten organische wie auch die meisten anorganischen Säuren die Combination



oder auch  $\text{H.E:E:E}$  und  $\text{H.E:E:E}^2)$ . Ich nummerire die Elemente, beginnend mit Wasserstoff 1 und nenne die ungesättigten Elemente 3 und 4 »reactive Gruppe«, welche ebensowohl chemisch wie physikalisch<sup>3)</sup> reactiv ist. Die Beweglichkeit des Wasserstoffs hängt zunächst ab von dem Nichtmetall 2, mit welchem der Wasserstoff in directer Verbindung steht; sie ist soweit relativ dieselbe wie in den Typen  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{H}_4\text{C}$ . Dann wird die Beweglichkeit von den Nichtmetallen 3 und 4 beeinflusst, besonders von dem ungesättigten Zustand derselben<sup>4)</sup>. Um den Wasserstoff in den Combinationen beweglicher als in den Typen zu machen, muss die mehrfache Bindung in der 3-Stellung, d. h. zwischen den Elementen 3 und 4, sich befinden. Weder von 2 noch von 4 aus,



vermag eine reactive Gruppe auf die Beweglichkeit des Wasserstoffs wesentlich verstärkend einzuwirken<sup>5)</sup>. Hiermit ist das Maximum der reactiven Wirkung in Bezug auf Wasserstoff bestimmt<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Oxylactone, Ann. d. Chem. 288, 1 [1895]: 291, 226 [1896]; Oxy-methylenverbindungen, diese Berichte 26, 2729 [1893], Ann. d. Chem. 297, 1 [1897]; Hydroresorcine, Ann. d. Chem. 294, 253, [1896]: 308, 184, [1899].

<sup>2)</sup> Cyaniform, diese Berichte 32, 641 [1899].

<sup>3)</sup> z. B. als chromophore Gruppe.

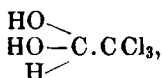
<sup>4)</sup> vergl. Thiele, Ann. d. Chem. 306, 114 [1899]. Ausdrücke, wie »negative Natur« oder »Negativität« der ungesättigten Gruppen, welche seit den Arbeiten Victor Meyer's üblich sind, bedeuten nichts anderes, als »Reactionsfähigkeit« oder »Zersetzlichkeit«; s. die folgende Abhandlung.

<sup>5)</sup> Die dreifach ungesättigte Gruppe kommt in der 2-Stellung  $\text{H.E:E}$  (in  $\text{H.C:N}$ ,  $\text{H.C:C.H}$ ,  $\text{H.O:O.H}$  u. A.) stärker zur Geltung als die zweifach ungesättigte Gruppe in  $\text{H.E:E}$ .

<sup>6)</sup> Die Erweiterung der Betrachtung auf negative Elemente, bei welchen die 2-Stellung von ähnlicher Bedeutung ist, wie die 3-Stellung bei Wasserstoff und Metallen, wird in einer besonderen Abhandlung erscheinen.

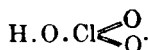
Die Anwendung dieser Definition zeige ich an den folgenden Verbindungen, bei welchen Beziehungen zwischen Constitutionsformeln und Eigenschaften sich bisher nicht genauer angeben liessen.

Chloralhydrat enthält keine reactive Gruppe, wie die Formel zeigt:



und ist daher keine Säure.

Chlorsäure (ebenso Ueberchlorsäure) hat nicht die Constitution  $\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}^1$ ), sondern

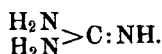


In Aldehyden ist der Wasserstoff,

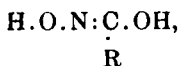


nicht ionisierbar; das reactive C:O nimmt die 2-Stellung ein.

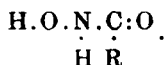
Im Guanidin wird nicht der Imid-, sondern der Amid-Wasserstoff ersetzt, weil nur der Letztere in reactivere 3-Stellung zum C:N. steht:



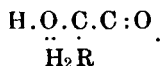
Den Hydroxamsäuren kommt die folgende Constitution zu:



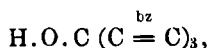
und nicht



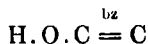
Die letztere Formel mit Carbonyl in 4-Stellung zum Hydroxylwasserstoff giebt ebensowenig das Bild einer wahren Säure, wie die Formel eines Keton- oder Aldehyd-Alkohols:



Triphenylcarbinol mit reactiven Gruppen in 4-Stellung,



ist in Alkalien unlöslich<sup>2)</sup>, Phenol mit

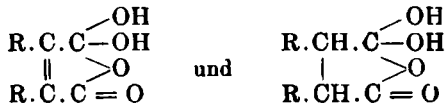


ist löslich.

<sup>1)</sup> Solche Constitutionsformeln werden noch immer in Lehr- und Hand-Büchern angeführt; vergl. Dammer Anorg. Chem. 1, 512 und 516.

<sup>2)</sup> Liebermann, Ann. d. Chem., 212, 118 [1882].

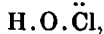
Die vielfach discutirten Dioxyllactonformeln der Bernsteinsäure, Phtalsäure, Maleinsäure, Pyrocinchonsäure<sup>1)</sup>, sind zu verwerfen, da Dioxyllactone von der Constitution:



überhaupt keine sauren Eigenschaften haben können, solange der Lactonring geschlossen bleibt.

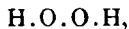
Unterchlorige Säure ist eine sehr schwache Säure. Die Formel  $\text{H.O.Cl}$  ohne reactive Gruppe gleicht der eines gesättigten tertiären Alkohols.  $\text{H.Cl:O}$  würde das Bild einer Säure von der Stärke des Chlorwasserstoffs sein und kommt deshalb nicht in Betracht.

Da das Chlor der unterchlorigen Säure im Gegensatz zum Chlor der Salzsäure mehrwerthigen und ungesättigten Charakter hat, so kann dies durch eine Formel mit unausgebildeter reactiver Gruppe,

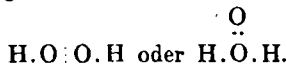


veranschaulicht werden. Durch diese Formel würden die schwach sauren Eigenschaften, die Oxydirbarkeit zu sauerstoffreicheren Säuren, die grosse Zersetzlichkeit der Verbindung und besonders die Zerlegbarkeit in  $\text{Cl}$  und  $\text{OH}$  zum Ausdruck gebracht sein.

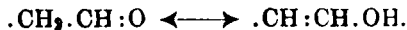
Wasserstoffsperoxyd ist seinem Verhalten nach keine gesättigte Verbindung,



sondern eine ungesättigte<sup>2)</sup>, vielleicht:



Beide Formen gelten für sehr schwache Säuren; sie müssten im Verhältniss der Tautomerie zu einander stehen, da sie eine ähnliche Constitution haben, wie tautomere Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs und Sauerstoffs, z. B.

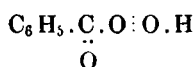


Im Benzoylhydroperoxyd haben Baeyer und Villiger ein schönes Beispiel für den Satz gefunden, »dass die organischen Säuren ihre sauren Eigenschaften nicht der Anhäufung von Sauerstoff, sondern der unmittelbaren Verbindung mit dem Carbonyl ver-

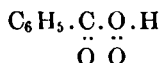
<sup>1)</sup> Roser, Ann. d. Chem. 240, 133 [1887]; Anschütz, Ann. d. Chem. 254, 168 [1889]; 259, 147 [1890]; Vorländer, Ann. d. Chem. 280, 168 [1894]; Anschütz-Richter, Lehrb., 9. Aufl., 1, 507 [1900]. Ueber Lävulinssäure vergl. Bredt, Ann. d. Chem. 236, 225 [1886], und 256, 314 [1890].

<sup>2)</sup> Brühl, diese Berichte 33, 1709 [1900].

danken<sup>1)</sup>. Benzoylhydroperoxyd ist in Uebereinstimmung mit der Formel:

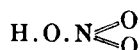
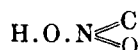
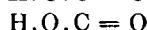
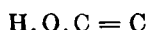


eine schwache Säure. Die Formel:



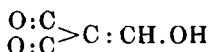
enthält wie Benzoësäure die Combination einer stärkeren Säure (3-Stellung von C:O zum Hydroxylwasserstoff) und kann daher nicht zutreffen.

Die Constitution der für die Wasserstoffbeweglichkeit wichtigen Atomcombination H.E.E:E ist für die verschiedenartigen chemischen Verbindungen ermittelt worden, Levor die Gleichwerthigkeit der einzelnen Combinationen erkannt war. Zum ersten Mal hat Claisen in seiner Abhandlung über Oxymethylenverbindungen darauf hingewiesen, dass bei Säuren die Combinationen



einander gleichwerthig sind<sup>2)</sup>. Auch der Einfluss der ungesättigten Gruppen, welche weiter entfernt vom Hydroxylwasserstoff stehen, wird dort erörtert.

In den Oxymethylenverbindungen betheiligen sich die Carbonyle



an der Wirkung des C:C auf den Hydroxylwasserstoff. Man darf daraus schliessen, dass die Hydroresorcine ihre sauren Eigenschaften dem Carbonyl mitverdanken und dass Glutaconsäureester

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1569 [1900].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 297, 15 [1897]. Claisen beruft sich dort auf Hollemann; jedoch schrieb mir Hollemann am 4. März 1899, als ich die Claisen'sche Betrachtung in einer Abhandlung über Carbonylwirkung (Chem. Centralblatt 1899, I, 729) anführte: »das, was Sie als von mir gesagt citiren, rührt nicht von mir her, sondern von Hrn. Claisen«: vergl. auch Marckwald, diese Berichte 28, 1501 [1895]; Henrich, ebenda 31, 2103 [1898]; Erlenmeyer jun., Journ. für prakt. Chem. [2], 62, 145; Versuche zur Erklärung: Thiele, Ann. d. Chem. 306, 87 und 311, 241 [1900]; Knoevenagel, Ann. d. Chem. 311, 217 [1900]; van't Hoff, Vorlesungen über phys. Chem. 3, 78, 116 ff. [1900].

nicht nur in Folge des Kohlenstoffdoppelbindung und des einen Carbonyls



sondern wegen der zwei Carbonyle sich verhält wie Malonester:



während Phenyl-*i*-crotonsäure der Phenyllessigsäure gleicht:



Die Kohlenstoffdoppelbindung vermag die Wirkung des Carbonyls oder des Phenyls zu übertragen; mehrere ungesättigte Gruppen der Form E:E:E:E haben somit den Charakter einer einzigen reactiven Gruppe.

Man wird bei der Aufstellung von Constitutionsformeln für Säuren oder Salze die Beziehung des Wasserstoffs zu den ungesättigten Gruppen mehr als bisher berücksichtigen müssen. Dass diese Beziehung auch bei basischen Substanzen von grösster Bedeutung ist, soll in den folgenden Abhandlungen dargelegt werden.

## 250. D. Vorländer: Ueber die Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen.

(Eingeg. am 6. Mai 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor mehreren Jahren hat Willstätter<sup>1)</sup> gefunden, »dass viele basische Substanzen, wie z. B. Tropin und Tropinsäure, obwohl sie gesättigt sind, von Permanganat in alkalischer oder neutraler Lösung momentan oxydirt werden«, während dieselben Verbindungen in saurer Lösung im Sinne der Baeyer'schen Reaction beständig sind. Ferner berichtet Jolles<sup>2)</sup>, dass die Oxydation des Glykocolls leicht in alkalischer Lösung, aber nicht in saurer Lösung ausführbar sei. Eine annehmbare Erklärung für diese auffallende Erscheinung wird nicht gegeben.

Ich glaube nun, dass das Verhalten der Basen gegen Permanganat nicht so sehr von dem anderer Kohlenstoffverbindungen abweicht, als man der experimentellen Untersuchung nach annehmen könnte. Soweit stickstoffhaltige Verbindungen basische Eigenschaften zeigen und sich mit Säuren zu Additionsproducten, d. h. Salzen, verbinden, sind sie gerade wegen dieser Eigenschaften nicht gesättigt, sondern vielmehr als Basen ungesättigt und daher in alkalischer Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2280 [1895]; 33, 1167 [1900].

<sup>2)</sup> Jolles, diese Berichte 33, 2834 [1900].